




**Anti-wear additive for inks and ink composition containing said additive**

**Patent number:** DE19855014  
**Publication date:** 2000-05-25  
**Inventor:** PIEL MERTEN (DE)  
**Applicant:** ROTRING INT GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **International:** C09D11/16  
- **European:** C09D11/16  
**Application number:** DE19981055014 19981120  
**Priority number(s):** DE19981055014 19981120

**Also published as:**

 EP1002841 (A2)  
 JP2000160090 (A)  
 EP1002841 (A3)

**Report a data error here**

Abstract not available for DE19855014

Abstract of corresponding document: **EP1002841**

A pigment or a mixture of pigments is used as an anti-wear additive in ink compositions. An Independent claim is also included for ink compositions containing either less than 0.1 wt% carbon black pigment (a) or less than 1 wt% organic pigment (b), or less than 1 wt% of a mixture of (a) and (b), such that the content of (a) in the composition is less than 0.1 wt%.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**Best Available Copy**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 55 014 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 09 D 11/16**

②① Aktenzeichen: 198 55 014.6  
②② Anmeldetag: 20. 11. 1998  
④③ Offenlegungstag: 25. 5. 2000

DE 198 55 014 A 1

⑦① Anmelder:  
Rotring International GmbH & Co KG, 22525  
Hamburg, DE

⑦④ Vertreter:  
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

⑦② Erfinder:  
Piel, Merten, 22769 Hamburg, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Antiverschleißadditiv für Tinten und das Additiv enthaltende Tintenzusammensetzung

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Pigments oder einer Mischung von Pigmenten als Antiverschleißadditiv in Tintenzusammensetzungen. Die Erfindung betrifft ferner eine Tintenzusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, entweder weniger als 0,1 Gew.-% Rußpigment (a) oder weniger als 1 Gew.-% organisches Pigment (b) oder weniger als 1 Gew.-% einer Mischung der Pigmente (a) und (b) enthält, wobei der Gehalt der Komponente (a) in der Tintenzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% ist.

DE 198 55 014 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Pigmenten als Antiverschleißadditiv in Tintenzusammensetzungen. Die Erfindung betrifft ferner Tintenzusammensetzungen für Schreibgeräte und Druckvorrichtungen, insbesondere für Schreibgeräte mit Needlepoint- oder Rollerballspitzen.

Beim Gebrauch von Schreibgeräten, insbesondere beim Gebrauch von Schreibgeräten mit Needlepoint- oder Rollerballspitzen, kann es häufig schon nach relativ geringer Schreiblänge zum Auftreten von Verschleiß kommen, wenn handelsübliche Tinten verwendet werden. Verschleiß heißt in diesem Zusammenhang, daß das Problem der Kugelretraktion auftritt, d. h. die Kugel in der Schreibspitze wandert in das Kugelbett ein. Dadurch wird zum einen das Schreibgefühl deutlich schlechter, zum anderen kann es dazu kommen, daß der freie Querschnitt der Kapillaren im Kugelbett verkleinert wird bzw. vollständig verschlossen wird. Dies führt zur Reduzierung des Tintenflusses bis hin zum Totalausfall des Schreibgerätes. Beispielsweise in Schreibgeräten mit einer (Edelstahl-)Needlepointspitze mit Wolframcarbidkugel von z. B. 0,7 mm Durchmesser und Gebrauch einer üblich aufgebauten Farbstofftinte kann dieser Effekt typischerweise nach etwa 200 bis 400 m Schreiblänge auftreten.

Es wurden daher zur Verminderung der Verschleißerscheinungen schon eine Reihe von Lösungsvorschlägen gemacht. Die meisten dieser Ansätze beinhalten die Zugabe von Additiven, die aufgrund ihrer tensidähnlichen Eigenschaften an den Grenzflächen von Kugel und Kugelbett des Schreibgerätes adsorbiert werden und diese so gegen Verschleiß schützen sollen. Ferner werden häufig feste "Schmiermittel" in Form von Wachs oder Kunstharzdispersionen bzw. in Form von bekannten Feststoffschmiermitteln wie Molybdändisulfid oder Graphit beschrieben. Auch wird die gezielte chemische Modifikation der Oberfläche von Rußpigmenten beschrieben, um so die hohe Verschleißneigung speziell dieser Pigmentklasse zu verringern.

Die JP-A-61200183 offenbart eine Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis für Kugelschreiber, die mehr als 3 Gew.-% Rußpigment, dessen Oberfläche durch adsorbiertes Phthalocyanin modifiziert ist, um den zuvor gefundenen Verschleiß zu reduzieren, und ein Schutzkolloid enthält. Das Rußpigment und das Phthalocyanin getrennt werden als nicht verschleißmindernd beschrieben.

Die JP-A-02199182 beschreibt eine Pigmenttinte für Kugelschreiber, die mit Schmiermitteln wie Molybdändisulfid modifiziertes, d. h. damit verbundenes Pigment verwendet, um die Verschleißwirkung des Pigments zu vermindern.

Die DE 36 25 557 offenbart eine Farbzusammensetzung auf Wasserbasis für einen Kugelschreiber, die zwar Pigmente als farbgebende Mittel umfaßt, bei der jedoch als verschleißminderndes Additiv ein spezielles Aminosalz von N-Acylsarcosin verwendet wird. Pigmente werden in den beschriebenen Tintenzusammensetzungen in Mengen von mehr als 5 Gew.-% eingesetzt.

Die EP-A-0 675 181 offenbart eine wäßrige Tintenzusammensetzung für Kugelschreiber, die verbesserte Schmierfähigkeit aufweist. Die Zusammensetzung umfaßt ein Färbungsmittel, ein Dispergiermittel, ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel, Wasser und ein spezielles Derivat einer Phosphorsäure. Pigmente werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% verwendet. Es ist offenbart, daß bei niedrigeren Pigmentkonzentrationen die Tintendichte auf dem Papier in unerwünschter Weise reduziert ist.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, eine verbesserte Tintenzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die aus Schreibgeräten oder Druckvorrichtungen wie Plottern auf das zu beschreibende Substrat aufgebracht werden kann, eine Vielzahl von Rezepturen umfassen kann, ein verbessertes Verschleißverhalten zeigt und somit zu deutlich verbesserten Schreiblängen bzw. Drucklängen führt, wenn sie in Schreibgeräten wie solchen mit Rollerball- oder Needlepointspitze oder Federhaltern verwendet wird.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Pigment oder eine Mischung von Pigmenten als Antiverschleißadditiv in Tintenzusammensetzungen verwendet wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Tintenzusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung entweder weniger als 0,1 Gew.-% Rußpigment (a) oder weniger als 1 Gew.-% organisches Pigment (b) oder weniger als 1 Gew.-% einer Mischung der Pigmente (a) und (b) enthält, wobei der Gehalt der Komponente (a) in der Tintenzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% ist.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung derartiger Tintenzusammensetzungen in Schreibgeräten und Druckvorrichtungen.

Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Das Antiverschleißadditiv bzw. -pigment wird im folgenden auch als Additiv oder erfindungsgemäßes Additiv bezeichnet.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch den Einsatz von auch schon geringsten Mengen dispergierter Pigmente wie Ruß, insbesondere Farbruß, Furnace-Ruß, Gasruß und/oder Flammruß und/oder organischer Buntpigmente wie solche vom Azo- und/oder Phthalocyanin-Typ in ansonsten üblichen Tinten, insbesondere Farbstofftinten, das Verschleißverhalten drastisch verbessert werden kann. Dies ist insbesondere deshalb überraschend, weil Pigmente in Tinten in der Regel als Auslöser von Verschleiß angesehen werden.

Die Erfindung besteht also in dem Zusatz von vorzugsweise geringen Mengen dispergierter Pigmente zu einer ansonsten üblichen Tinte, beispielsweise einer Farbstofftinte, die aus Schreibgeräten oder Druckvorrichtungen wie Plottern verschrieben werden. Dies können beispielsweise Schreibgeräte mit Needlepoint- oder Rollerballspitzen oder Federhalter sein.

Das Additiv wird, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung, im allgemeinen in Konzentrationen größer als 0,001 Gew.-%, vorzugsweise in Konzentrationen größer als 0,005 Gew.-%, beispielsweise 0,005 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-%, und insbesondere in Konzentrationen von 0,005 bis 0,1 Gew.-% verwendet. Beispielsweise kann Rußpigment in Konzentrationen von weniger als 0,1 Gew.-% verwendet werden. Organisches Buntpigment kann beispielsweise in Konzentrationen von weniger als 1 Gew.-% verwendet werden. Alternativ kann auch eine Mischung von Rußpigment und organischem Buntpigment in einer Konzentration von weniger als 1 Gew.-% verwendet werden, wobei die Konzentration des Rußpigments in der Zusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% ist.

Die mittlere Teilchengröße des Additivs beträgt im allgemeinen 10 bis 500 nm, vorzugsweise 10 bis 100 nm und insbesondere 30 bis 60 nm. Mittlere Teilchengröße bedeutet in diesem Fall  $D_{50}$ -Wert, d. h. 50% der Pigmentteilchen sind kleiner, 50% sind größer als der  $D_{50}$ -Wert.

Zur Charakterisierung des Antiverschleißadditives kann man auch die Größe der Primärteilchen angeben. Primärteilchen sind die mit elektronenmikroskopischen Methoden zu erkennenden kleinsten Pigmentteilchen eines bestimmten Pigments, beispielsweise von Ruß. Beispielsweise kann das Additiv Gasruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 10 bis 30 nm, Furnace-Ruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 15 bis 60 nm und/oder Flammruß mit einer Primärteilchengröße von etwa 100 nm umfassen. Bezogen auf die durchschnittliche Größe der Primärteilchen wird das Zahlenmittel angegeben.

Besonders geeignete Additive umfassen:

- Furnace-Ruß der (oder vergleichbar mit) Klasse MCF (MCF = Medium Channel Furnace) mit einer DBP-Absorption von 45 bis 50 ml/100 g, einer mittleren Primärteilchengröße von 15 bis 20 nm und einer B.E.T.-Oberfläche von 180 bis 220 m<sup>2</sup>/g,

- Gasruß der Klasse (oder vergleichbar mit) HCC (HCC = High Color Channel) mit einer Schwarzzahl von 260 bis 300, einer mittleren Primärteilchengröße von 10 bis 16 nm und einer B.E.T.-Oberfläche von 300 bis 340 m<sup>2</sup>/g und/oder

- Gasruß der Klasse (oder vergleichbar mit) RCC (RCC = Regular Color Channel) mit einer Schwarzzahl von 240 bis 250, einer mittleren Primärteilchengröße von 20 bis 30 nm und einer B.E.T.-Oberfläche von 80 bis 120 m<sup>2</sup>/g.

Als ein besonders wirksames Antiverschleißadditiv hat sich Farbruß erwiesen, der eine besonders deutliche Verbesserung des Verschleißverhaltens erzielt. Dies beruht unter anderem wahrscheinlich auf der geringen Primärteilchengröße und der annähernd kugelförmigen Form der Pigmentteilchen dieses Rußtyps.

Es sind somit Pigmente bevorzugt, die annähernd kugelförmige Gestalt aufweisen. Überdies ist es vorteilhaft, wenn die Primärteilchen des erfindungsgemäßen Additives eine enge Teilchengrößenverteilung bei geringer mittlerer Teilchengröße wie oben angegeben aufweisen.

Als Beispiele für besonders bevorzugte Antiverschleißpigmente seien der Furnaceruß Printex 85 und die Gasruße Farbruß FW 1 und Printex U genannt (Handelsproduktbezeichnungen der Firma Degussa AG).

Erfindungsgemäß geeignetes Additiv kann auch in Form von hydrophilen Pigmentpräparationen ("Pigmentfeinteig") verwendet werden. Ein für die erfindungsgemäße Verwendung geeigneter Pigmentfeinteig ist beispielsweise Hostafine Schwarz T der Firma Hoechst AG (Clariant AG), der den Farbruß Printex 85 der Firma Degussa AG enthält. Printex 85 ist ein Furnace-Ruß mit einer DBP-Absorption von ca. 48 ml/100 g und einer mittleren Primärteilchengröße von ca. 16 nm. Der Pigmentfeinteig weist einen  $D_{50}$ -Wert von 0,049 µm, einen Pigmentgehalt von ca. 30%, eine Dichte von 1,21 g/cm<sup>3</sup> und eine Oberflächenspannung von 55 mN/m auf. Die Mindestkonzentration, in der der Pigmentfeinteig verwendet werden kann, beträgt etwa 0,02 Gew.-%, was etwa 0,006 Gew.-% Ruß, bezogen auf die Tintenzusammensetzung, entspricht. Bei anderen Pigmentsorten wie organischen Pigmenten können allerdings deutlich höhere Konzentrationen zur Erzielung des erfindungsgemäßen Effekts notwendig sein.

Der Pigmentanteil kann somit erhöht werden (bis hin zu einer reinen Pigmenttinte), jedoch wird der größte Vorteil hinsichtlich des Verschleißverhaltens der Tinte beim Einsatz von geringen Mengen wie oben definiert erzielt. Insbesondere besteht beim Einsatz geringer Mengen wie zuvor beschrieben der Vorteil einer großen Rezeptierungsfreiheit hinsichtlich der übrigen Komponenten der Tintenzusammensetzung wie Lösungsmittel, Farbstoffe, weitere Pigmente, Feuchthaltemittel, Tenside etc.

Bei den Tintenzusammensetzungen, in denen die erfindungsgemäßen Additive verwendet werden, kann es sich um Tinten auf Wasser-, Lösungsmittel- oder Ölbasis handeln. Die Tintenzusammensetzungen können neben dem Antiverschleißadditiv weitere für Tinten übliche Zusatzstoffe umfassen. Hierzu gehören beispielsweise weitere Pigmente, wasser- oder öllösliche Farbstoffe, mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, Dispergiermittel, wasserlösliche Bindemittel, pH-Regulatoren, Konservierungsmittel, Tenside und sonstige weitere Hilfsmittel.

Die vorliegende Erfindung stellt ferner eine Tintenzusammensetzung zur Verfügung, die, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, entweder weniger als 0,1 Gew.-% Rußpigment (a) oder weniger als 1 Gew.-% organisches Pigment (b) oder weniger als 1 Gew.-% einer Mischung der Pigmente (a) und (b) enthält, wobei der Gehalt der Komponente (a) in der Tintenzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% ist.

Bevorzugte Pigmente (a) sind Farbrüße wie Furnace-Ruß, Gasruß und Flammruß sowie die oben bei der Verwendung als Antiverschleißadditiv beschriebenen Rußpigmente.

Bevorzugte Pigmente (b) sind organische Buntpigmente vom Phthalocyanin- und Azo-Typ.

Im allgemeinen enthält die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% Pigment vom Typ (a). Vorzugsweise enthält die Tintenzusammensetzung bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung 0,001 bis 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 0,01 Gew.-% Pigment vom Typ (a).

Im allgemeinen enthält die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung weniger als 1 Gew.-% Pigment vom Typ (b). Vorzugsweise enthält die Tintenzusammensetzung bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung 0,01 bis 0,8 Gew.-%, beispielsweise 0,1 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,4 bis 0,6 Gew.-%, beispielsweise etwa 0,5 Gew.-% Pigment vom Typ (b).

Für die weiteren Eigenschaften wie Pigmentteilchengröße, -form, -größenverteilung etc. der Pigmente vom Typ (a) und (b) in der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzung gilt das oben bei der Beschreibung der Verwendung des erfindungsgemäßen Antiverschleißadditives Gesagte. Somit können die Pigmente beispielsweise in Form von sogenannten Rußpräparationen wie oben beschrieben in die Tintenzusammensetzungen eingearbeitet werden.

Es sind solche Tintenzusammensetzungen bevorzugt, die die oben als bevorzugte Antiverschleißadditive beschriebenen Pigmente enthalten.

Die Tintenzusammensetzungen können eine Wasser-, organische Lösungsmittel- oder Ölbasis haben und natürlich weitere übliche Bestandteile wie oben beschrieben aufweisen.

Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann hergestellt werden, indem die einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge, wobei vorzugsweise Wasser bzw. Lösungsmittel vorgelegt wird, miteinander vermischt werden. Das Pigment wird üblicherweise als vorher dispergierte Präparation zugegeben. Hierzu werden in der Regel Dissolver und Perlmühlen eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann vorteilhaft in Schreibgeräten und Druckvorrichtungen verwendet werden und ist insbesondere für Schreibgeräte mit Needlepoint- oder Rollerballspitzen, Federhalter und Plotterstifte geeignet.

Die folgenden Beispiele illustrieren die vorliegende Erfindung.

#### Beispiele

Die Rezepturen der Tinten, in denen die Antiverschleißpigmente erfindungsgemäß verwendet wurden, waren grundsätzlich wie folgt:

Komponente (Gehalt in Gew.-%):

- Hauptlösungsmittel wie Wasser (> 50)
- weitere mischbare Lösungsmittel wie Glycerin (ca. 10 bis 30)
- Feuchthaltemittel wie Harnstoff(-derivate) (ca. 2 bis 10)
- Farbmittel wie Farbstoffe (Säure-, Direkt-, basische Farbstoffe) und Pigmente (Azo-, Phthalocyanin-, Ruß-, Tiandioxid-, Fe-Oxid-Pigmente) (ca. 0,1 bis 20)
- optional Bindemittel wie Polyacrylate, Schellack (ca. 0,5 bis 5)
- Netzmittel wie Polyglykolether(-derivate) (nicht-, an- oder kationisch, amphoter) (ca. 0,1 bis 1)
- pH-Regulatoren wie Triethanolamin (ca. 0,1 bis 1)
- Konservierungsmittel wie Isothiazolon-Lösungen (ca. 0,1 bis 0,5)
- Korrosionsschutzmittel wie organische Phosphorsäureester

#### Vergleichsbeispiel

Als Vergleichsbeispiele, die herkömmliches Verschleißverhalten zeigten, dienten zwei Needlepointtintenrezepturen auf Farbstoff-Basis (Tabelle 1):

Tabelle 1

Komponente	Hersteller	chem. Zusammensetzung	Basis-Rezeptur 1 schwarz	Basis-Rezeptur 2 blau
			Gew.-%	Gew.-%
Wasser		deion. Wasser	60,3	75,2
Diethylenglykol			16,0	10,0
Glyzerin				6,0
Harnstoff			4,0	4,0
Bayscript® Schwarz SP, fl.	Bayer AG	Lösung von Azo- Farbstoffen in Wasser	18,0	
Duasyn® Säureblau AE 85	Hoechst AG (neu: Clariant GmbH)	C.I. Acid Blue 9		1,5
Duasyn® Säurehodamin B 01	Hoechst AG (neu: Clariant GmbH)	C.I. Acid Red 52		1,5
Surfynol® 485	Air Products	ethoxyliertes Ethindiol	0,5	0,5
Triethanolamin				0,1
Parmetol® A 23	Schülke & Mayr	wässrige Lösung von u.a. Isothiazolon-Derivaten*	0,2	0,2
Sandocorin® 8132, fl.	Clariant GmbH	wässrige Lösung von u.a. org. Phosphorsäureestern*	1,0	1,0
Summe			100,0	100,0

\* genaue Zusammensetzung unbekannt

#### Beispiel 1

#### Erfindungsgemäßes Antiverschleißadditiv

Die Tintenzusammensetzungen aus dem Vergleichsbeispiel, die verschleißend wirkten, wurden durch Zugabe von Antiverschleißpigmenten in feinstdispergierter Form (als Pigmentfeinteig oder Pigmenttinte) modifiziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt:

Tabelle 2

	Nr.	Rezeptur-Nr.	Basis-Tinte	Antiverschleiß-Pigment	Anti-ver-schleiß-Pigment (Fein-teig)	Anti-verschleiß-Pigment (Pigment)	Aus-fälle durch Ver-schleiß	Leer-schreib-länge (Mittel-wert)
					Gew.-%	ca. Gew.-%	%	m
1	NP-184	9643374	1, schwarz	-	-	-	100	300
2	NP-165	9545386	2, blau	-	-	-	70	470
3	NP-216	B6/163.2	1, schwarz	P.Bk. 7, Printex® 85 in Hostafine® Schwarz T	0,1	0,03	0	> 1700
4	NP-217	B6/163.3	1, schwarz	P.Bk. 7, Printex® 85 in Hostafine® Schwarz T	0,4	0,12	0	> 1600
5	NP-215	B6/161.1	1, schwarz	P.Bk. 7, Printex® 85 in Hostafine® Schwarz T	1,0	0,3	0	> 1600
6		9720153	1, schwarz	P.Bk. 7, Printex® 85 in Hostafine® Schwarz T	1,0	0,3	0	> 10.000
7	WW-5	IW1/42.5	1, schwarz	P.Bk. 7, Farbruß FW1® in Ink-jet- Rußkonzentrat	1,6	0,35	0	> 1000
8	WW-6	IW1/42.6	1, schwarz	P.Bk. 7, Printex® U in MF-Tusche- Rußkonzentrat	1,2	0,35	0	> 1000
9	NP-285	B6/166.8	2, blau	P. Bk. 7, Printex® in Hostafine® Schwarz T	0,02	0,006	40	1500



	Nr.	Rezeptur-Nr.	Basis-Tinte	Antiverschleiß-Pigment	Anti-ver-schleiß-Pigment (Fein teig)	Anti-verschleiß-Pigment (Pigment)	Aus-fälle durch Ver-schleiß	Leer-schreib-länge (Mittel wert)
10	NP-336	B6/167.9	2, blau	P. Bk. 7, Printex® 85 in Hostafine® Schwarz T	0,02	0,006	0	> 1200
11	NP-337	B6/167.10	2, blau	P. Bk. 7, Printex® 85 in Hostafine® Schwarz T	0,04	0,012	0	> 1100
12	NP-338	B6/167.11	2, blau	P. Bk. 7, Printex® 85 in Hostafine® Schwarz T	0,07	0,021	0	> 1300
13	NP-339	B6/167.12	2, blau	P. Bk. 7, Printex® 85 in Hostafine® Schwarz T	0,1	0,03	0	> 1200
14		9716136	2, blau	P. Bk. 7, Printex® 85 in Hostafine® Schwarz T	0,1	0,03	0	> 10.000
15	NP-242	B6/163.12	2, blau	P. Bk. 7, Printex® 85 in Hostafine® Schwarz T	1,0	0,3	0	> 1500
16	NP-218	B6/163.4	2, blau	P. Bl. 15:3 in Hostafine® Blau B2G und P.V. 23 in Flexonyl® Violett RL-LA	0,85 und 0,15	0,34 und 0,045	40	1100
17	NP-243		2, blau	P. Bl. 15:3 in Hostafine® Blau B2G und P.V. 23 in Flexonyl® Violett RL-LA	3,4 und 0,6	1,36 und 0,18	0	1700

Printex® und Farbruß FW 1® : Handelsproduktbezeichnungen der Degussa AG

Hostafine® und Flexonyl® : Handelsproduktbezeichnung der Hoechst AG

Aus den Untersuchungsergebnissen ist zu erkennen, daß bereits geringste Mengen Farbruß (Pigment Black 7 (P.Bk.7)) Antiverschleiß-Wirkung zeigten, die Mindestkonzentration lag etwa bei 0,005 Gew.-%. Beim Einsatz von organischen Buntpigmenten (Pigment Blue 15 : 3 (P.Bl.15 : 3) und Pigment Violet 23 (P.V.23)) waren deutlich höhere Konzentrationen erforderlich, etwa 0,5 Gew.-% in der Summe. Dies illustriert die besonders guten Antiverschleißigenschaften von Farbruß.

Die Kennzahlen der eingesetzten Rußtypen waren (Tabelle 3):



Tabelle 3

Handelsname	Klasse	Mittlere Primär- teilchen- größe	BET- Oberfläche	DBP- Adsorption	Ölbedarf DIN ISO 787/5	flüchtige Anteile (950°C)	pH-Wert
		nm	m <sup>2</sup> /g	ml/100g	g/100g	%	
Printex® 85	MCF*	16	200	48		1,2	9,5
Farbruß FW 1®	HCC*	13	320		920	5,0	4,5
Printex® U	RCC*	25	100		460	5,0	4,5

\* MCF: Medium Color Furnace Carbon Black (Furnaceruß)

HCC: High Color Channel Carbon Black (Gasruß)

RCC: Regular Color Channel Carbon Black (Gasruß)

#### Prüfmethode

Die Bestimmung der Leerschreiblängen, die in Tabelle 2 angegeben sind, und des Verschleißverhaltens wurde durch einen maschinellen Schreibtest (Pentest) vorgenommen. Die Maschinenparameter waren:

- Schreibgeschwindigkeit: 6,6 m/min
- Papiervorschub: 100 mm/min
- Schreibwinkel: 70°
- Rotation der Halter: 0,2/mm
- Auflagegewicht: 70 g
- Papier: Baumgartner Testpapier (ISO/DIS 12757)

Es wurden jeweils mindestens 5 Geräte mit Kugelspitzen bestehend aus Edelstahl-Kugelbett und Wolframcarbid-Schreibkugeln mit 0,7 mm Durchmesser getestet. Die Tinte im Tank wurde der Spitze über ein Ausgleichssystem bedarfsgerecht zugeführt (free-ink). Die Füllmenge betrug üblicherweise 1,7 ml (entsprechend ca. 1200–1400 m Leerschreiblänge). In den Fällen mit Schreiblängen > 10.000 m wurde der Tank entsprechend oft nachgefüllt.

Die maximale Leerschreiblänge war erreicht, wenn die Halter eine deutliche, durch Einwandern der Kugel in das Kugelbett hervorgerufene Reduzierung des anfänglichen Tintenverbrauchs zeigten. Der Verschleiß ist dann auch mikroskopisch am verringerten Kugelvorrat zu erkennen.

#### Patentansprüche

1. Verwendung eines Pigments oder einer Mischung von Pigmenten als Antiverschleißadditiv in Tintenzusammensetzungen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment Ruß, insbesondere Farbruß, Furnaceruß, Gasruß oder Flammruß, oder organisches Buntpigment, insbesondere vom Azo- oder Phthalocyanin-Typ, oder Mischungen derselben umfaßt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung in Konzentrationen größer als 0,001 Gew.-%, vorzugsweise größer als 0,005 Gew.-% und insbesondere in Konzentrationen von 0,005 bis 5 Gew.-% verwendet wird.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße des Additives 10 bis 500 nm, vorzugsweise 10 bis 100 nm und insbesondere 30 bis 60 nm beträgt.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv Gasruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 10 bis 30 nm, Furnace-Ruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 15 bis 20 nm und/oder Flammruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von etwa 100 nm umfaßt.
6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv das Pigment, insbesondere Ruß, in Form einer hydrophilen Pigmentpräparation (Pigmentfeinteig) umfaßt.
7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmentteilchen annähernd kugelförmige Gestalt und eine enge Teilchengrößenverteilung besitzen.
8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in einer Tintenzusammensetzung auf Wasser-, Lösungsmittel- oder Ölbasis verwendet wird.
9. Tintenzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, entweder weniger als 0,1 Gew.-% Rußpigment (a) oder weniger als 1 Gew.-% organisches Pigment (b) oder

weniger als 1 Gew.-% einer Mischung der Pigmente (a) und (b) enthält, wobei der Gehalt der Komponente (a) in der Tintenzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% ist.

10. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Rußpigment (a) Farbruß, insbesondere Furnace-Ruß, Gasruß oder Flammruß oder Mischungen derselben, und das organische Pigment (b) organische Buntpigmente vom Phthalocyanin- oder Azo-Typ oder Mischungen derselben umfaßt.

11. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung 0,001 bis 0,05 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 0,01 Gew.-% Rußpigment (a) enthält.

12. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung 0,01 bis 0,8 Gew.-%, insbesondere 0,4 bis 0,6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 Gew.-% organisches Pigment (b) enthält.

13. Tintenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Rußpigment (a) bzw. das organische Buntpigment (b) eine mittlere Teilchengröße von 10 bis 500 nm, vorzugsweise 10 bis 100 nm und insbesondere 30 bis 60 nm aufweisen.

14. Tintenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Rußpigment (a) Gasruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 10 bis 30 nm, Furnace-Ruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 15 bis 20 nm und/oder Flammruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von etwa 100 nm umfaßt.

15. Tintenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmentteilchen annähernd kugelförmige Gestalt und eine enge Teilchengrößenverteilung besitzen.

16. Tintenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Rußpigment (a) in Form einer hydrophilen Rußpräparation (Pigmentfeinteig) vorliegt.

17. Tintenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Wasser-, Lösungsmittel oder Ölbasis hergestellt ist.

18. Verwendung einer Tintenzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 9 bis 17 in Schreibgeräten und Druckvorrichtungen.

- Leerseite -

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 002 841 A3**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:  
02.05.2001 Patentblatt 2001/18

(51) Int Cl.7: **C09D 11/16**, C09D 11/02,  
C09D 11/18

(43) Veröffentlichungstag A2:  
24.05.2000 Patentblatt 2000/21

(21) Anmeldenummer: **99250389.6**

(22) Anmeldetag: **03.11.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Erfinder: **Piel, Merten**  
**22769 Hamburg (DE)**

(74) Vertreter: **UEXKÜLL & STOLBERG**  
**Patentanwälte**  
**Beselerstrasse 4**  
**22607 Hamburg (DE)**

(30) Priorität: **20.11.1998 DE 19855014**

(71) Anmelder: **rotring International GmbH & Co KG**  
**22525 Hamburg (DE)**

**(54) Antiverschleissadditiv für Tinten und das Additiv enthaltende Tintenzusammensetzung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Pigments oder einer Mischung von Pigmenten als Antiverschleißadditiv in Tintenzusammensetzungen. Die Erfindung betrifft ferner eine Tintenzusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung,

entweder weniger als 0,1 Gew.-% Rußpigment (a) oder weniger als 1 Gew.-% organisches Pigment (b) oder weniger als 1 Gew.-% einer Mischung der Pigmente (a) und (b) enthält, wobei der Gehalt der Komponente (a) in der Tintenzusammensetzung weniger als 0,1 Gew.-% ist.

**EP 1 002 841 A3**



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 25 0389

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 816 451 A (RISO KAGAKU CORP) 7. Januar 1998 (1998-01-07) * Seite 2, Zeile 37; Beispiele 3,7 *	9-18	C09D11/16 C09D11/02 C09D11/18
X	US 3 779 780 A (DYSON J) 18. Dezember 1973 (1973-12-18) * Spalte 3, Zeile 25 - Spalte 3, Zeile 30 * Spalte 4, Zeile 1 - Spalte 4, Zeile 15; Anspruch 1 *	9-18	
X	EP 0 778 325 A (ORIENT CHEMICAL IND) 11. Juni 1997 (1997-06-11) * Seite 2, Zeile 30 - Seite 2, Zeile 33; Anspruch 6; Beispiele *	1,2	
A	US 4 509 982 A (IIJIMA ZENSHIRO) 9. April 1985 (1985-04-09) * das ganze Dokument *	1-18	
A	US 5 314 531 A (HUBER BERNHARD ET AL) 24. Mai 1994 (1994-05-24) * das ganze Dokument *	1-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	EP 0 675 181 A (SAKURA COLOR PROD CORP) 4. Oktober 1995 (1995-10-04) * das ganze Dokument *	1-18	C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Forschungsort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>23. Februar 2001</b>	Prüfer <b>E11r1ch, K</b>
<p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  D : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument  A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPF FORM 1500 (04/02) (P04039)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 25 0389

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-02-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0816451 A	07-01-1998	JP 10007965 A CN 1170740 A US 5902388 A	13-01-1998 21-01-1998 11-05-1999
US 3779780 A	18-12-1973	KEINE	
EP 0778325 A	11-06-1997	JP 9157575 A US 5905102 A	17-06-1997 18-05-1999
US 4509982 A	09-04-1985	JP 1041666 B JP 1558509 C JP 59223769 A JP 1039700 B JP 1555916 C JP 59223770 A JP 1039470 B JP 1555912 C JP 59098174 A JP 1010028 B JP 1527646 C JP 59098175 A DE 3379272 D EP 0122348 A	06-09-1989 16-05-1990 15-12-1984 23-08-1989 23-04-1990 15-12-1984 21-08-1989 23-04-1990 06-06-1984 21-02-1989 30-10-1989 06-06-1984 06-04-1989 24-10-1984
US 5314531 A	24-05-1994	DE 4204182 A JP 5339533 A	19-08-1993 21-12-1993
EP 0675181 A	04-10-1995	CN 1113254 A, B DE 69516928 D DE 69516928 T JP 2987747 B JP 7316482 A KR 147914 B US 5522920 A	13-12-1995 21-06-2000 28-12-2000 06-12-1999 05-12-1995 01-08-1998 04-06-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

# Deutsches Patent- und Markenamt

München, den 11. Oktober 2004

Telefon: (0 89) 21 95 - 4770

Aktenzeichen: 10 2004 007 780.0-43

Ihr Zeichen: 030345 RS

Anmeldernr.: 12124141

Degussa AG

Deutsches Patent- und Markenamt - 80297 München

Degussa AG  
Intellectual Property Management  
Patente und Marken  
Standort Hanau  
Postfach 1345  
63403 Hanau

Eingang bei  
Intellectual Property  
Management

28. OKT. 2004

Standort Wolfgang

val  
T: 26.02.2005

Bitte Aktenzeichen und Anmelder/Inhaber bei  
allen Eingaben und Zahlungen angeben!

Zutreffendes ist angekreuzt ☒ und/oder ausgefüllt!

**Prüfungsantrag, Einzahlungstag am 18. Februar 2004**

Eingabe vom

eingegangen am

Die Prüfung der oben genannten Patentanmeldung hat zu dem nachstehenden Ergebnis geführt.

Zur Äußerung wird eine Frist von

**vier Monat(en)**

gewährt. Die Frist beginnt an dem Tag zu laufen, der auf den Tag des Zugangs des Bescheids folgt.

Für Unterlagen, die der Äußerung gegebenenfalls beigelegt werden (z. B. Beschreibung, Beschreibungsteile, Patentansprüche, Zeichnungen), sind je zwei Ausfertigungen auf gesonderten Blättern erforderlich. Die Äußerung selbst wird nur in einfacher Ausfertigung benötigt.

Werden die Beschreibung, die Patentansprüche oder die Zeichnungen im Laufe des Verfahrens geändert, so hat der Anmelder, sofern die Änderungen nicht vom Deutschen Patent- und Markenamt vorgeschlagen sind, im Einzelnen anzugeben, an welcher Stelle die in den neuen Unterlagen beschriebenen Erfindungsmerkmale in den ursprünglichen Unterlagen offenbart sind.

☒ In diesem Bescheid sind folgende Entgegenhaltungen erstmalig genannt (bei deren Nummerierung gilt diese auch für das weitere Verfahren):

## Hinweis auf die Möglichkeit der Gebrauchsmusterabzweigung

Der Anmelder einer mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland eingereichten Patentanmeldung kann eine Gebrauchsmusteranmeldung, die den gleichen Gegenstand betrifft, einreichen und gleichzeitig den Anmeldetag der früheren Patentanmeldung in Anspruch nehmen. Diese Abzweigung (§ 5 Gebrauchsmustergesetz) ist bis zum Ablauf von 2 Monaten nach dem Ende des Monats möglich, in dem die Patentanmeldung durch rechtskräftige Zurückweisung, freiwillige Rücknahme oder Rücknahmefiktion erledigt, ein Einspruchsverfahren abgeschlossen oder - im Falle der Erteilung des Patents - die Frist für die Beschwerde gegen den Erteilungsbeschluss fruchtlos verstrichen ist. Ausführliche Informationen über die Erfordernisse einer Gebrauchsmusteranmeldung, einschließlich der Abzweigung, enthält das Merkblatt für Gebrauchsmusteranmelder (G 6181), welches kostenlos beim Patent- und Markenamt und den Patentinformationszentren erhältlich ist.

**Dokumentenannahme  
und Nachbriefkasten  
nur  
Zweibrückenstraße 12**

Hauptgebäude:  
Zweibrückenstraße 12  
Zweibrückenstraße 5-7 (Breiterhof)  
Markenabteilungen:  
Cincinnatistraße 64  
81534 München

Hausadresse (für Fracht):  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Zweibrückenstraße 12  
80331 München

Telefon: (089) 2195-0  
Telefax: (089) 2195-2221  
Internet: <http://www.dpma.de>

Zahlungsempfänger:  
Bundeskasse Weiden  
BBK München  
Kto.Nr.: 700 010 54  
BLZ: 700 000 00  
BIC (SWIFT-Code): MARKDEF1700  
IBAN: DE84 7000 0000 0070 0010 54

P 2401.1  
1.04

S-Bahnanschluss im  
Münchner Verkehrs- und  
Tarifverbund (MVV):



Zweibrückenstr. 12 (Hauptgebäude):  
Zweibrückenstr. 5-7 (Breiterhof):  
S1 - S8 Haltestelle Isartor

Cincinnatistraße:  
S2 Haltestelle Fasangarten



- (1) DE 198 55 014 A1
- (2) DE 695 15 129 T2
- (3) DE 21 36 055 C3 = *NS 3,687,887*
- (4) JP 11 323229 AA

Der Prüfung werden die am 18. 02. 2004 eingegangenen Unterlagen mit den Patentansprüchen 1 bis 20 zugrunde gelegt. Die Patentansprüche sind durch die Offenbarung in den ursprünglich eingereichten Unterlagen gedeckt.

Die geltenden Ansprüche 1 bis 14 der vorliegenden Anmeldung betreffen eine wässrige, kolloidale Gasrußsuspension, die Ansprüche 15 und 16 Verfahren zur Herstellung der Gasrußsuspension, Anspruch 17 betrifft die Verwendung der wässrigen, kolloidalen Suspension und die Ansprüche 18 bis 20 Tinte, die diese Gasrußsuspension enthält.

Nach diesseitiger Ansicht ist die erforderliche Einheitlichkeit der vorliegenden Anmeldung nicht gegeben, da für die Tinte nach den Ansprüchen 18 bis 20 kein Rechtsschutzbedürfnis besteht (vgl. BGH Bl 72, 380 Schreibpasten).

Amtlicherseits wird gebeten, die Einheitlichkeit der Anmeldung durch Ausscheiden oder Verzicht auf übliche Art und Weise herzustellen.

Zum Stand der Technik wird bereits an dieser Stelle auf die Druckschriften (1) bis (4) verwiesen, in denen Gasrußsuspensionen mit einem Gehalt an Azoverbindungen beschrieben werden (vgl. Druckschrift (1), Ansprüche 1 und 2 in Verbindung mit Seite 3, Zeilen 52 und 54; Druckschrift (2), Anspruch 1; Druckschrift (3), Anspruch 1 und Beispiele 1 bis 3; Druckschrift (4), abstract).

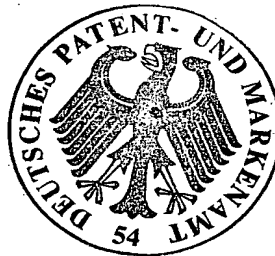
Wenn bei dieser Sachlage der Vertreter der Anmelderin eine Anhörung für sachdienlich erachtet, so wird gebeten, nach Einreichen einer geänderten Anspruchsfassung und daran angepassten Beschreibung schriftlich oder telefonisch einen Termin vorzuschlagen.

Mit den vorliegenden Unterlagen kann eine Patenterteilung wegen der o.g. Gründe nicht in Aussicht gestellt werden; es muss vielmehr mit der Zurückweisung der Anmeldung gerechnet werden.

Prüfungsstelle für Klasse C09B

*Seidel*

Dr. Seidel  
Hausruf 4256  
3 Anlagen



**Ausgefertigt**  
*Klein, dh*  
Regierungsangestellte

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**